

НАСЛЕДСТВЕННАЯ СКЛОННОСТЬ К ГАЗОВОЙ КОРРОЗИИ ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ ЗАГОТОВКИ ДЛЯ ПРОВОЛОКИ ВЫСОКОЙ ПРОЧНОСТИ

Алимов В. И., Пушкина О. В.

Рассмотрено влияние степени предварительной холодной деформации на склонность к газовой коррозии проволоки диаметром 2 мм из эвтектоидной стали при нагреве в аустенитную область. Установлено, что предварительная холодная деформация способствует росту энергии активации процесса газовой коррозии и приводит к увеличению скорости окисления с повышением температуры. Определено, что наследственное влияние структурных изменений в деформированной двухфазной стали на склонность к окислению при нагреве в аустенитную область проявляется при укороченном времени нагрева. Показана возможность корректировки параметров аустенитизации в процессе патентирования проволочной заготовки в связи со степенью деформации материалов для уменьшения потерь металла с окалиной.

Розглянуто вплив ступеня попередньої холодної деформації на схильність до газової корозії дроту діаметром 2 мм з евтектоїдної сталі під час нагрівання в аустенітну область. Встановлено, що попередня холодна деформація сприяє зростанню енергії активації процесу газової корозії і призводить до збільшення швидкості окислення з підвищенням температури. З'ясовано, що спадковий вплив структурних змін в деформованій двофазній сталі на схильність до окислення при нагріванні в аустенітну область проявляється при скороченому часі нагрівання. Показана можливість корегування параметрів аустенітизації в процесі патентування дротової заготовки у зв'язку зі ступенем деформації матеріалів для зменшення втрат металу з окалиною.

The influence of the degree of preliminary cold deformation on the propensity to gaseous corrosion of the eutectoid steel wire with diameter of 2 mm during heating to the austenite area was studied. It has been established that the pre-cold deformation promotes the growth of activation energy of the gaseous corrosion process and increases the oxidation rate with temperature increasing. Hereditary influence of structural changes in the deformed dual phase steel on the propensity to oxidation during heating in the austenite area is shown with a shortened heating time. The possibility of adjusting the austenitizing parameters in the process of patenting wire rod in connection with the degree of materials deformation in order to reduce the loss of metal from dross is shown.

Алимов В. И.

д -р. техн. наук, проф., проф. ДонНТУ

Пушкина О. В.

аспирант ДонНТУ

ksanaol@mail.ru

УДК 620.193.54+544.421.42

Алимов В. И., Пушкина О. В.

НАСЛЕДСТВЕННАЯ СКЛОННОСТЬ К ГАЗОВОЙ КОРРОЗИИ ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ ЗАГОТОВКИ ДЛЯ ПРОВОЛОКИ ВЫСОКОЙ ПРОЧНОСТИ

Значительный сегмент металлопродукции металлургических заводов занимает высокопрочная стальная проволока, которая может быть использована как в виде конечной продукции (для канатов, арматуры, тросов, металлокорда и т. п.), так и в виде полуфабрикатов (заготовки для игл, мелкоразмерных дыропробивных пуансонов, крепежа и пр.). При производстве проволоочной продукции, как и многих других стальных изделий (ленты, полосы, прутков) процессы холодной пластической деформации и теплового воздействия чередуются и поэтому важно знать, как последствия холодной деформации сказываются на взаимодействии деформированного металла с газовой нагревающей средой. Последствиями такого взаимодействия являются, в частности, газовая коррозия.

Одним из принципов наследственности в металлических сплавах как фундаментальной характеристики их поведения, сформулированных более 20 лет назад В. И. Алимовым и А. А. Барановым [1], является вероятность её значимого проявления при взаимодействии с коррозионноактивными средами, находящимися в разных агрегатных состояниях. Такие системы являются гетерогенными и, в отличие от наследственности в объеме металла, наследственность в них во многом связана с состоянием сугубо поверхностного и приповерхностного слоёв сплава. Управляя расположением структурных элементов на поверхности взаимодействия «среда–сплав», можно свести к минимуму коррозионное разрушение поверхности сплава.

Как показано в работе [2], анизотропия в расположении и форме графитных частиц позволяет значимо повысить коррозионную стойкость чугуна и изделий из него в жидких коррозионноактивных средах. Уменьшение коррозионных разрушений может быть достигнуто путём управления образующихся на поверхности слоёв оксидов [3]. Знание закономерностей протекания газовой коррозии дает возможность разработки способов защиты от нее [4].

Принято считать [5], что влияние температуры на показатели газовой коррозии определяется экспоненциальной зависимостью – уравнением Аррениуса, независимыми переменными в котором являются энергия активации Q и константа A . В данных условиях Q – это минимальная энергия, которой должны обладать реагирующие вещества (атомы железа, находящиеся на поверхности образца) для прохождения процесса окисления. Чем выше энергия активации, тем меньше доля реагирующего вещества при одних и тех же условиях, однако тем быстрее увеличивается с ростом температуры скорость реакции [6]. A – это частотный фактор, связанный с частотой столкновения частиц, участвующих в реакции, т. е. увеличенные значения A свидетельствуют о росте числа взаимодействующих частиц [7].

Зависимость показателей коррозии в спрямляющих координатах $1/T-\lg K$ (так называемые координаты Аррениуса) строится по экспериментальным данным и выражается прямой либо ломаной линией. «Величину Q , определенную из опытных данных... принято называть кажущейся или эффективной энергией (теплотой) активации процесса, которая для гетерогенных химических реакций меньше их истинной энергии активации на величину теплоты адсорбции реагирующего вещества...» [5]. Для инженерной оценки кинетики газовой коррозии вместо константы скорости химической реакции используют коррозионные показатели, например, положительный коррозионный показатель $K^+ m$.

В последнее время получена информация [8] о том, что наличие в печной азотосодержащей атмосфере добавок углекислого газа и паров воды меняет кинетические закономерности окисления, в частности, на линейную.

Однако определенные ранее закономерности протекания газовой коррозии не объясняют влияния наследственного фактора предшествующих этапов передела на свойства конечных продуктов, который в том или ином виде оказывает воздействие на окончательную структуру предварительно холоднодеформированных изделий.

Целью данной работы является исследование наследственного влияния степени предварительной холодной деформации на склонность к газовой коррозии проволоки из высокоуглеродистой стали, широко используемой при производстве высокопрочной проволочной продукции, а также определение параметров кинетики протекающего окисления.

В применении к условиям исследований уравнение Аррениуса имеет вид [5]:

$$K^+_m = A' e^{-\frac{Q'}{RT}}, \quad (1)$$

где K^+_m – положительный коррозионный показатель; A' – постоянная; Q' – энергия активации частиц, Дж; $R = 8,31$ Дж/моль·К – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура, К.

Параметры A' и Q' неравны значениям A и Q для уравнения константы скорости химической реакции; при этом, по данным В. И. Архарова и Н. П. Жука [5], в интервале 730–1150°С сталь претерпевает аллотропическое превращение β -Fe → γ -Fe, в результате чего наблюдается параболический закон роста окалина [5] и:

$$\lg A' = \lg \frac{A}{2}, \quad Q' = \frac{Q}{2}, \quad (2)$$

Авторами проведены исследования на образцах диаметром 2 мм и длиной 30 мм из эвтектоидной стали (0,81 % С, 0,32 % Мn) после предварительной холодной пластической деформации (ПХПД) со степенями деформации 27–75 % и, для сравнения, аналогичных образцах с исходной сорбитной структурой (в состоянии после промежуточного патентирования). До испытаний образцы взвешивали на лабораторных весах ВЛР-200 и измеряли их размеры с помощью микрометра МК-0-25-0.01. Все образцы укладывались в керамические закрытые тигли и затем помещались в печь СНОЛ с воздушной атмосферой, предварительно нагретой до 800–1000°С с шагом 100°С и выдерживались в течение 1, 2, 20 и 60 мин. После охлаждения образцов на воздухе они визуально осматривались и повторно взвешивались. Далее рассчитывался положительный коррозионный показатель K^+_m , зависящий от изменения массы, площади реагирующей поверхности образца и времени пребывания в газовой среде.

По рассчитанным показателям были получены аналитические зависимости, приведенные на рисунках 1 и 2.

Обращает на себя внимание факт затухания интенсивности окисления со временем пребывания в печи (рис. 1). Что как для предварительно холоднодеформированной стали, так и для недеформированной, свидетельствует об образовании на начальных этапах окисления оксидов, удовлетворяющих условию сплошности (критерию Пиллинга и Бедвортса) и обладающих защитными свойствами на последующих стадиях. Кроме того видно, что влияние ПХПД по мере увеличения выдержки нивелируется, что согласуется с принципами наследственности [1] в металлических сплавах.

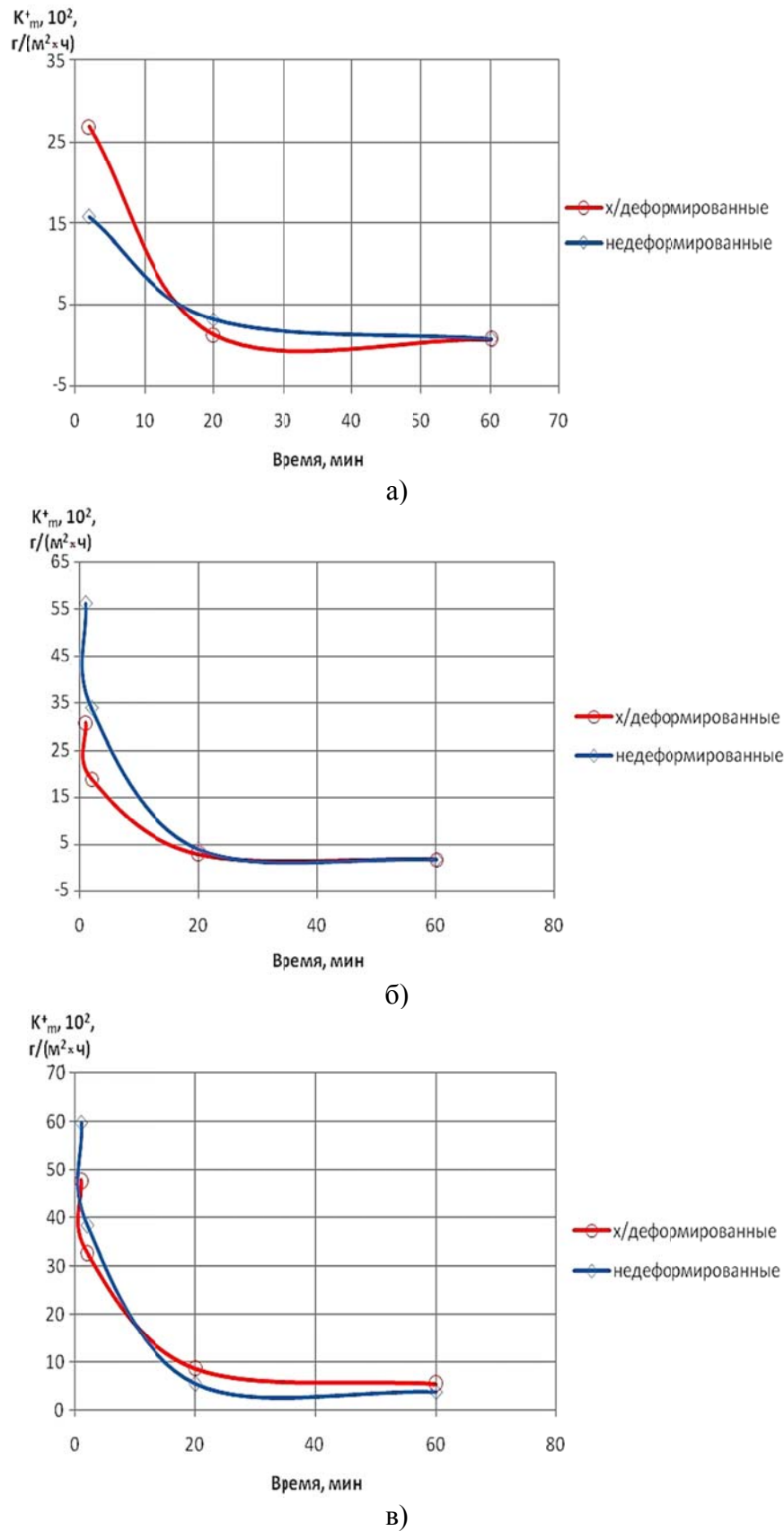


Рис. 1. Зависимость показателя газовой коррозии эвтектоидной стали от времени выдержки в печи и исходной обработки образцов при температуре нагрева, °C:
а – 800; б – 900; в – 1000

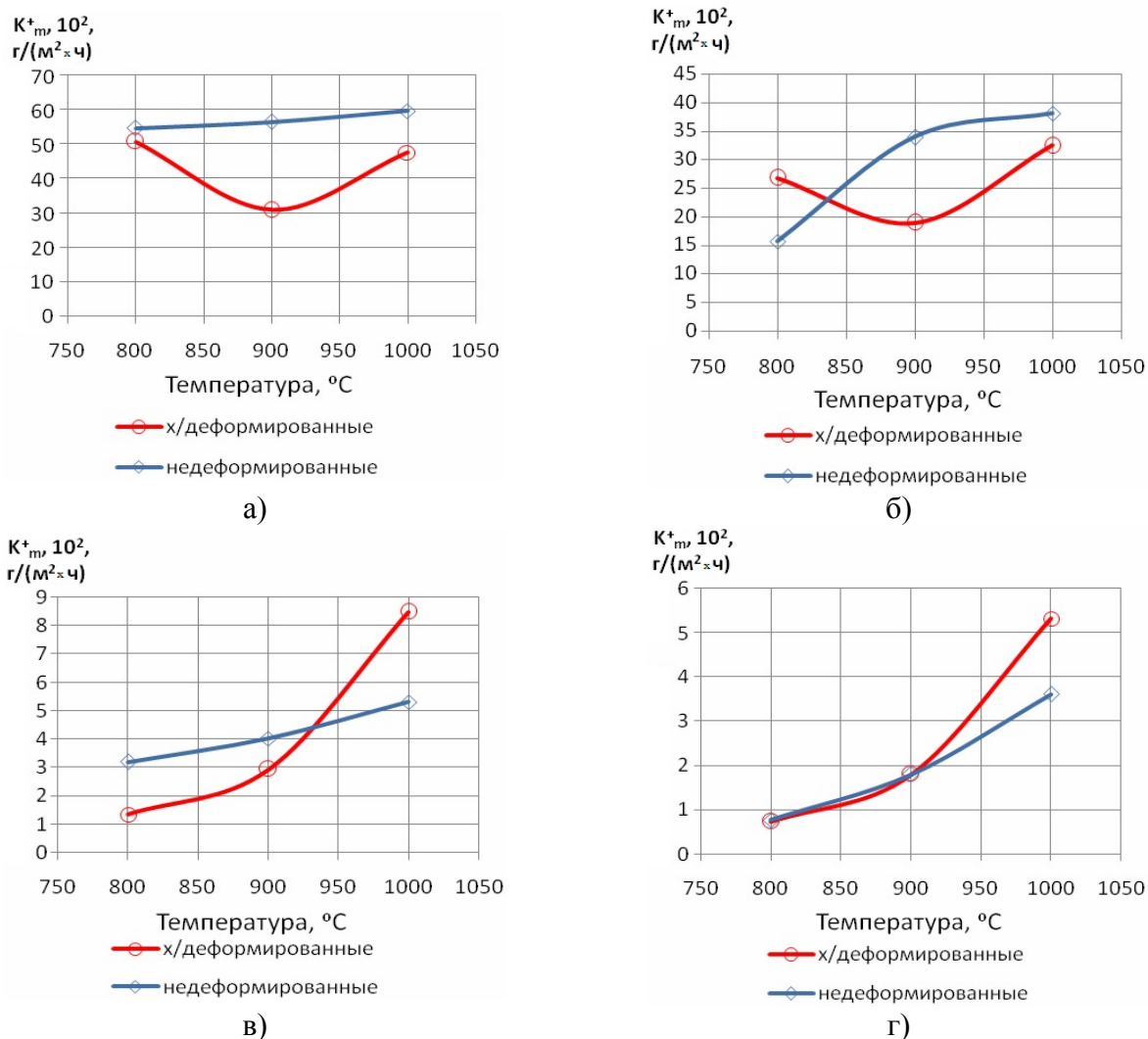


Рис. 2. Зависимость показателя газовой коррозии эвтектоидной стали от температуры нагрева и исходной обработки образцов после выдержки в печи, мин.:

а – 1; б – 2; в – 20; г – 60

Визуальный осмотр выявил, что поверхность образцов, выдержанных в течение 1–2 мин. при температуре печи 800 и 900 $^\circ\text{C}$, имела цвет от светло-желтого до темно-фиолетового, свидетельствующий о том, что в данных условиях образцы были нагреты не выше 300 $^\circ\text{C}$ и ещё не прогрелись до заданной температуры. Эти данные были подтверждены специально поставленными экспериментами для подобных условий, которые показали, что температура печи достигается образцами не ранее, чем после 40–60 с выдержки. Следовательно, при коротких выдержках имеет место стадия неизотермического окисления со степенным законом роста окисной пленки с изменяющейся степенью (по Н. П. Жуку [5]), которая влияет на получение нетипичных графиков температурных зависимостей при коротких выдержках (рис. 2, а и 2, б). Для корректного подтверждения этого предположения и определения параметров протекающих окислительных процессов производили перестройку графиков в спрямляющих координатах (рис. 3), которые наглядно свидетельствуют о том, что показатели газовой коррозии при кратковременных нагревах (рис. 3, а и 3, б) не подчиняются зависимости Аррениуса.

Такое поведение может быть связано с преимущественной ориентацией цементитных пластин вдоль направления деформации в процессе волочения. В недеформированных образцах участки цементитно-ферритной смеси располагаются разнонаправленно и, из-за разницы в электропроводности феррита и цементита, на поверхности образуется большое

количество фазовых пар, облегчающих процесс протекания коррозии. В тоже время вытягивание цементитных пластин вдоль направления волочения существенно снижает количество фазовых пар на поверхности образца, тем самым приводя к торможению коррозии при кратковременном воздействии газовой среды. При увеличении времени воздействия среды аккумулированная металлом во время предварительной деформации энергия вносит вклад в увеличение энергии активации A' и приводит к ускорению процесса окисления.

По графикам, характер которых удовлетворяет условиям Аррениуса (рис. 3, в и 3, г), определяли значения постоянных A' и A и энергии активации Q' и Q . Параметр A' численно равен значению положительного коррозионного показателя при $1/T=0$, а значение Q' :

$$Q' = 2,303Rt\text{tg}\beta, \quad (3)$$

где β – угол, образованный прямой, построенной в координатах Аррениуса, с отрицательным направлением оси абсцисс.

Значения A и Q рассчитывались по формуле (2). Полученные результаты приведены в таблице 1.

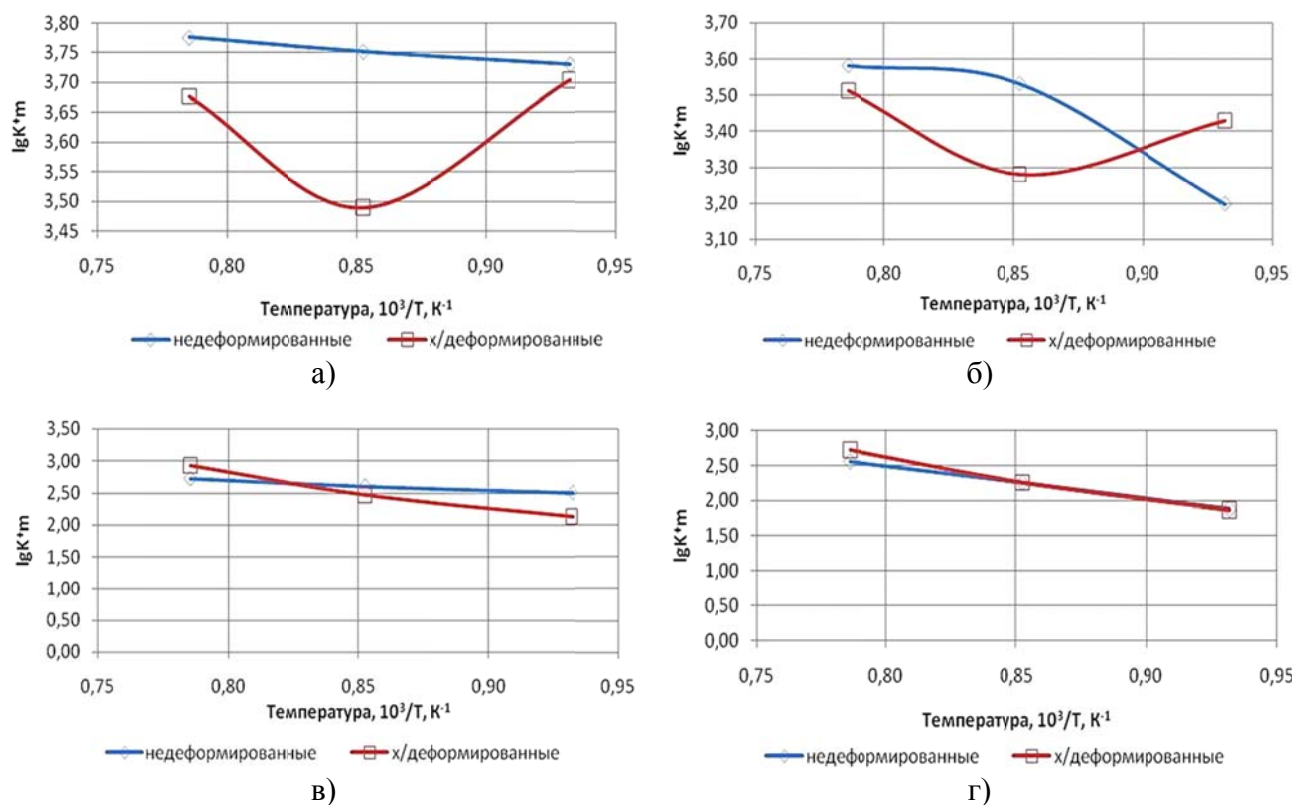


Рис. 3. Зависимость показателя газовой коррозии эвтектоидной стали от температуры нагрева и исходной обработки образцов после выдержки в печи в «координатах Аррениуса», мин.:

а – 1; б – 2; в – 20; г – 60

Данные таблицы 1 свидетельствуют о том, что при одинаковом времени выдержки предварительная холодная деформация приводит к увеличению энергии активации, а также частотного фактора реакции A . Подобным образом влияет и повышение времени выдержки при других равных условиях. Рост энергии активации и частотного фактора под влиянием ПХПД приводит к ускорению окисления с ростом температуры (рис. 2), что согласуется с теоретическими предпосылками.

Таблица 1

Изменение предекспоненциального множителя и энергии активации в зависимости от исходного состояния металла образцов

Время, мин.	Состояние образцов	$\lg A'$	Q' , кДж	$\lg A$	A , г/(м ² ·ч)	Q , кДж	Уравнение Аррениуса
20	недеформированные	3,9	28,8	7,8	$63 \cdot 10^6$	57,6	$K=63 \cdot 10^6 \cdot e^{-7/T}$
	х/деформированные	7,2	104,5	14,4	$251 \cdot 10^{12}$	209	$K=251 \cdot 10^{12} \cdot e^{-25/T}$
60	недеформированные	6,2	87,6	12,4	$2,5 \cdot 10^{12}$	175,2	$K=2,5 \cdot 10^{12} \cdot e^{-21/T}$
	х/деформированные	7,3	112,1	14,6	$398 \cdot 10^{12}$	224,1	$K=398 \cdot 10^{12} \cdot e^{-27/T}$

Приведенные на рисунках 2 и 3 зависимости свидетельствуют о том, что при кратковременном воздействии коррозионной газовой среды ПХПД способствует торможению окислительных процессов, однако с увеличением выдержки скорость коррозии предварительно холоднодеформированной двухфазной стали возрастает.

ВЫВОДЫ

1. Газовая коррозия при кратковременных выдержках для аустенитизации при высоких температурах, применяемых в технологии термообработки проволоки, протекает в неизотермических условиях и не подчиняется классическим закономерностям газовой коррозии.
2. ПХПД способствует росту энергии активации процесса газовой коррозии и частотного фактора реакции, что в свою очередь приводит к увеличению скорости окисления с повышением температуры при прочих равных условиях.
3. Наследственное влияние ПХПД, проявляющееся при кратковременных нагревах, тормозит коррозионный процесс по сравнению с недеформированным состоянием.
4. Для минимизации потерь металла от газовой коррозии при многократном переделе проволоочной заготовки на проволоку необходима корректировка параметров аустенитизации перед патентированием в расплавах солей либо сыпучих средах в связи со степенью холодной пластической деформации передельной заготовки.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алимов В. И. Разработка ресурсосберегающих технологий совмещенной деформационно-термической обработки для упрочнения стальных изделий с использованием проявлений наследственности и различных способов формообразования: диссертация докт. техн. наук: 05.16.01 / Алимов Валерий Иванович; Донец. нац. тех. ун-т. – Донецк, 1992. – 493 с.
2. Алимов В. И. Создание и использование анизотропии коррозионной устойчивости в высокоуглеродистых сплавах / Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2010. – № 4/1(46). – С. 62–70.
3. Gong Y. F., Biorasca S., Kim H. S., De Cooman B. C. Oxide formation and alloying elements enrichment on TRIP steel surface during inter-critical annealing / Journal of Microscopy. – 2008. – Vol. 230, is. 3. – P. 424–434.
4. Патент на корисну модель 69219 Укр., В05С 3/00 Ванна для антикоррозійної обробки арматурних стрижнів у потоці прокатки / В. І. Алімов, О. В. Крейда, О. М. Завгородній. № 201111301; В. І. Алімов, О. В. Крейда, О. М. Завгородній; заявлено 23.09.2011; опубл. 25.04.2012. Бюл. № 8.
5. Жук Н. П. Курс теории коррозии и защиты металлов. Н. П. Жук. – М. : Металлургия, 1976. – 472 с.
6. Lebrini M., Robert F., Roos C. Adsorption Properties and Inhibition of C38 Steel Corrosion in Hydrochloric Solution by Some Indole Derivates: Temperature Effect, Activation Energies, and Thermodynamics of Adsorption / International Journal of Corrosion. – 2013. – Vol. 2013. – P. 1–13.
7. Романовский Б. В. Основы химической кинетики. /Б. В. Романовский. – М. : Экзамен, 2006. – 416 с.
8. Abuluwefa H. T. Kinetics of High Temperature Oxidation of High Carbon Steels in Multi-component Gases Approximating Industrial Steel Reheat Furnace / Proceedings of the International MultiConference of Engineers. – 2012. – Vol. 35. – P. 48–56.

Статья поступила в редакцию 29.11.2013 г.